[19]中华人民共和国专利局

[11] 授权公告号 CN 1032488C

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 90104177.7

[51]Int.Cl[6]
C25D 13/06

[45]授权公告日 1996年8月7日

[24]颁证日 96.4.27

[21]申请号 90104177.7

[22]申请日 90.6.7

[30]优先权

[32]89.6.7 [33]DE[31]3918511.7

[73]专利权人 巴斯福拉克和法本股份公司
地址 联邦德国明斯特

[72]发明人 古恩特·奥特 乌里希·海曼
大卫·J·萨恩特 乌多·雷特

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 陆立英

C09D 5/44
C09D163/02

权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 阳离子胺改性环氧树脂含水涂料组合物和导电基片涂覆方法制备方法

[57]摘要

阴极电浸镀方法用的电浸镀组合物含阳离子、胺改性环氧树脂，它由（A）聚环氧化物，（B）胺，（C）加合物，它由（C1）聚醚多元醇或聚酯多元醇，（C2）聚异氰酸酯，和（C3）分子中至少含一个对异氰酸酯基反应的氢原子和至少含一个酮亚胺基的化合物，获得；和/或（D）（C）的水解产物按（A）中20-90%的环氧基与（B）反应而剩余的环氧基与（C）和/或（D）反应的相应比例反应而获得，如有必要至少将由此获得的产物部分地质子化。

权利要求书

1.一种涂覆导电基片的方法，其中

（1）基片被浸入含水的电浸镀组合物中，组合物至少含有一种作为粘合剂的阳离子、胺改性的环氧树脂，

（2）连接基片作为阴极，

（3）通过直流电在基片上沉积一层膜，

（4）从电浸镀组合物中取出基片，

（5）将沉积的涂层膜烘干，

其特征在于，电浸镀组合物含有阳离子、胺改性的环氧树脂，该环氧树脂通过以下组分反应能够得到：

（A）每个分子平均含有 1.0-5.0 个环氧基的化合物或这类化合物的混合物，和

（B）有机胺或有机胺的混合物，和

（C）含有氨基甲酸乙酯基的加合物，该加合物能够通过（C1）、（C2）和（C3）相互反应获得，

（C1）数均分子量 400-5000 的聚醚多元醇或聚酯多元醇或这样的聚醚多元醇和／或聚酯多元醇的混合物，

（C2）聚异氰酸酯或聚异氰酸酯的混合物，和

（C3）在分子中至少含有一个对异氰酸酯基反应的氢原子和至少含有一个酮亚胺基的化合物或这类化合物的混合物，和／或

（D）含有氨基甲酸乙酯基的加合物，该加合物能经水解通过将组分（C）的至少一个酮亚胺基转化成伯氨基而获得的。

按这样的相对比例彼此反应，即组分（A）的 20-90%的环氧基与组分（B）反应，剩余的环氧基与组分（C）和／或（D）反应，如果还有必要，至少将由此获得的反应产物部分地质子化。

2.根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，加合物（C）是按如下方式获得的，即使用聚醚二醇或聚酯二醇或聚醚二醇和／或聚酯二醇的混合物作为组分（C1）、二异氰酸酯或二异氰酸酯的混合物作为组分（C2）、而分子中含有对异氰酸酯基反应的至少一个氢原子和至少一个酮亚胺基的化合物或这类化合物的混合物作为组分（C3），将组分（C1）、（C2）和（C3）按每当量异氰酸酯基中 0.75-1.5 当量的氢原子对异氰酸酯基反应的相应比例彼此反应，从而获得加合物（C）。

3.根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，阳离子、胺改性的环氧树脂是由组分（A）、（B）和（C）彼此在有机溶剂或溶剂的混合物中，在水和／或布朗斯台德酸存在下进行反应而获得的。

4.一种含水的包括作粘合剂的阳离子、胺改性的环氧树脂的涂料组合物，其中阳离子、胺改性的环氧树脂是通过以下组分反应而获得的：

（A）每个分子中平均含有 1.0-5.0 个环氧基的化合物或这样的化合物的混合物，和

（B）有机胺或有机胺的混合物，和

（C）含有氨基甲酸乙酯基的加合物，该加合物是由

（C1）数均分子量为 400-5，000 的聚醚多元醇或聚酯多元醇或这样的聚醚多元醇和／或聚酯多元醇的混合物，

（C2）聚异氰酸酯或聚异氰酸酯的混合物，和

（C3）在分子中至少含有一个对异氰酸酯基反应的氢原子和至少一个酮亚胺基的化合物或这样的化合物的混合物，相互反应获得的，和／或

（D）含有氨基甲酸乙酯基的加合物，该加合物是通过水解使组分（C）中的至少一个酮亚胺转化成伯胺基而获得的，

按这样的相对比例彼此反应能够获得的，即组分（A）中的 20-90%的环氧基与组分（B）反应而剩余的环氧基与组分（C）和／或（D）反应，如果还有必要，至少将由此获得的反应产物部分地质子化。

5.根据权利要求 4 所述的方法，其特征在于，加合物（C）是通过使用聚醚二醇或聚酯二醇或聚醚二醇和／或聚酯二醇的混合物作为组分（C1）、二异氰酸酯或二异氰酸酯的混合物作为组分（C2）、而分子中含有对异氰酸酯基反应的至少一个氢原子和至少一个酮亚胺基的化合物或这类化合物的混合物作为组分（C3）且将组分（C1）、（C2）和（C3）按每当量异氰酸酯基中 0.75-1.5 当量的氢原子对异氰酸酯基反应的相应比例彼此反应而获得的。

6.根据权利要求 4 所述的涂料组合物，其特征在于，阳离子、胺改性的环氧树脂是通过组分（A）、（B）和（C）彼此在有机溶剂或溶剂的混合

物中，在水和／或布朗斯台德酸存在下进行反应而获得的。

本发明涉及含有作为粘合剂的、阳离子胺改性环氧树脂的含水涂料组合物。

本发明还涉及涂覆导电基片的方法，其中：

（1）基片被浸入含水的电浸镀组合物中，组合物至少含有一种作为粘合剂的阳离子、胺改性的环氧树脂，

（2）连接基片作为阴极，

（3）通过直流电在基片上沉积一层膜，

（4）从电浸镀组合物中取出基片，

（5）将沉积的涂层膜烘干。

上述的方法是已知的（参看例子，DE-OS3，518，732，DE-OS3，518，770 和 US-PS3，984，299），并且特别是用于汽车车身的打底子。能用上述方法获得的涂料需要在涂层的厚度，流动性能，耐碎石，柔韧性、粘结性能和对未予处理的金属片的防腐蚀方面进行改进。

在上述方法中，还希望使用有很少量有机溶剂的电浸镀组合物。

本发明的根本目的包括提供一种新的涂覆导电基片方法，亦即上面提到的（1）-（5）项内容。用该方法能获得没有上述先有技术的缺点或比先有技术的缺点更少的涂料。

用上述涂覆导电基片的方法意外地达到了这一目的，其中，电浸镀组合物含有阳离子、胺改性环氧树脂，它们是通过以下组分反应得到的：

（A）每分子含有大约平均 1.0 至 5.0，最好是 1.2 至 2.5 而特别好的是 2.0 个环氧基的化合物或其混合物，和

（B）有机胺或有机胺的混合物，和

（C）含有氨基甲酸乙酯的加合物，它是通过以下组分反应得到的；

（C1）数均分子量为 400 至 5000，最好是 600 至 2000 的聚醚多元醇或聚酯多元醇或这样的聚醚多元醇和／或聚酯多元醇的混合物，

（C2）聚异氰酸酯或聚异氰酸酯的混合物，和

（C3）在分子中至少含有一个对异氰酸酯基是活性的氢原子和至少有一个酮亚胺基的化合物或这类化合物的混合物，

和／或

（D）含有氨基甲酸乙酯基的加合物，该加合物可经水解通过使组分（C）中至少一个酮亚胺基转化成氨基上获得，

按这样的相对比例彼此反应能够获得的阳离子、氨改性的环氧树脂，该比例为组分（A）中 20-90%，最好是 60-80%的环氧基与组分（B）反应，剩余的环氧基与组分（C）和／或（D）反应。如果还有必要，至少使由此获得的反应产物部分地质子化。

按照本发明的方法制备的涂料以膜层厚度大、流动性能好、耐碎石性强、柔韧性高、粘结性好和对未预处理金属片防腐蚀性能好为特色。根据本发明的方法，更重要的优点是使用的电浸镀组合物与先有技术相比，有机溶剂含量很低，能生成具有上述良好性能的涂料。

根据本发明使用的阳离子、胺改性的环氧树脂通过组分（A）和（B）和（C）和／或（D）按这样的相对比例彼此反应能够获得，比例是组分（A）的 20-90%，最好是 60-80%的环氧基与组分（B）反应，而剩余的环氧基与组分（C）和／或（D）反应，如有必要，由此获得的反应产物至少要部分地质子化，组分（A）、（B）、（C）和／或（D）的反应在 20-160℃，最好在 80-130℃的温度下于有机溶剂（例如二甲苯、丁基乙二醇、丁醇等）或有机溶剂的混合物中进行。如果将含有酮亚胺基的物质作为组分（C）和／或（D），那么在有水和／或布朗斯台德酸存在的情况下进行反应是合适的。最好是组分（A）和（B）在第一步反应得到含有环氧基的中间体，然后中间体与组分（C）和／或（D）在第二步反应。就原理而论，从组分（A）和／或（C）和／或（D）制备含有环氧基的中间体，中间体进一步与组分（B）在第二步反应也是可允许的，但很少选用。用这种方法必须采取适当的措施（例如组分（C）和／或（D）中的低含量（潜在）的伯胺基，低反应温度……）以免获得凝胶化的产品。如果还必要的话，用布朗斯台德酸将获得的产物至少部分地质子化，并转化成水相（例如，如果胺盐被作为组分（B），或如果与组分（C）和／或（D）的反应在适量的布朗斯台德酸存在下进行，质子化作用没有必要）。于是电浸镀组合物能够由用通常众所周知

的方法获得的分散体来制备。

每个分子含有平均 1.0-5.0，最好是 1.2-2.5 而特别好的是 2.0 个环氧基的所有化合物，或这样的化合物的混合物都能用作组分（A）。组分（A）应具有数均分子量 112-5000，最好是 800-3000。

从多酚和表卤代醇制备的聚缩水甘油醚最好是用作组分（A）。举出多酚的例子如下：双酚 A、双酚 F、4，4′-二羟基二苯（甲）酮、1，1′-双-(4-羟苯基）-乙烷、1，1′-双-（4-羟苯基）-异丁烷、2，2′-双-（4-羟基-叔丁基酚基）-丙烷、双-（2-羟基萘基）-甲烷、1，5-二羟萘和酚醛清漆树脂。

多元醇的聚缩水甘油醚，例如象乙二醇、二甘醇、三甘醇 1，2-丙二醇、1，4-丙二醇、1，5-戊二醇、1，2，6-己三醇、甘油 2，2-双-（4-羟基环己基）-丙烷。聚（氧化乙烯）、聚（氧化丙烯）和聚（四氢呋喃）之类的也能用作组分（A）。

多元羧酸的聚缩水甘油酯，例如象草酸、丁二酸、戊二酸、对苯二酸、2，6-萘二甲酸、二聚的亚油酸和己二酸之类的也能用作组分（A）。

此外，乙内酰脲环氧化物、环氧化的聚丁二烯（干料）和烯属不饱和脂族化合物被环氧化获得的聚环氧化物也能用作组分（A）。

在许多情况下，含有环氧基的聚环氧化物和一种或一种以上的改性化合物的反应产物作组分（A）是实用的。

举出改性化合物的例子如下：

a）含有羧基的化合物，如不饱和的或饱和的一元羧酸（如苯甲酸、亚麻子油脂肪酸、2-乙基己酸、支链脂肪酸），不同链长的脂族的、脂环族的和/或芳香族的二元羧酸（例如己二酸、癸二酸、间苯二酸或二聚脂肪酸），羟烷基羧酸（如乳酸、二羟甲基丙酸）和含有羧基的聚酯或

b)含有氨基的化合物，象二乙胺或乙基己基胺或含有仲氨基的二元胺，例如象二甲基亚乙基二胺那样的 N，N′-二烃基亚烷基二胺，象 N，N′-二甲基-聚氧亚丙基二胺那样的 N，N′-二烃基-聚氧亚烷基二胺，象双-N，N′-氰基乙基亚乙基二胺那样的氰基烷基化的亚乙基二胺，象双-N，N′-氰基乙基聚氧亚丙基二胺那样的氰基烷基化了的聚氧亚烷基二胺，象植物聚酰胺那样的聚氨基酰胺，特别是含有末端氨基的和从二元胺获得的反应产物（比如亚己基二胺），聚羧酸，特别是脂肪酸二聚物和一元羧酸，尤其是脂肪酸或 1 摩尔二氨基己烷与 2 摩尔的一元缩水甘油醚或一缩水甘油酯的反应产物，特别是象支链脂肪酸那样的 α-分支的脂肪酸的缩水甘油酯，或

c)含有羟基的化合物，比如新戊二醇，双乙氧基化的新戊二醇，羟基新戊酸新戊二醇酯，二甲基乙内酰脲-N，N′-二乙醇，1，6-己二醇，2，5-己二醇，1，4-双-（羟甲基）-环己烷，1，1-异亚丙基-双-（对苯氧基）-2-丙醇，三羟甲基丙烷，季戊四醇或象三乙醇胺那样的氨基醇，甲基二乙醇胺或含有羟基的烷基酮亚胺，比如氨基甲基丙烷-1。3-二醇一甲基异丁基酮亚胺或三-（羟甲基）-氨基-甲基环己酮酮亚胺，此外还有聚乙二醇醚，聚酯多元醇，聚醚多元醇，聚己酸内酯多元醇，有不同官能团数目和分子量的聚己内酰胺多元醇，或

d)在象甲醇钠那样的催化剂存在的条件下，环氧树脂的羟基被酯基转移的饱和的或不饱和的、脂肪酸甲基（fattg acids methyl)。

用作组分（A）特别好的化合物是那些通过以下反应得到的：

i)二环氧化合物（最好是双酚 A 二环氧甘油醚），或环氧化物当量在 2000 以下的二环氧化物的混合物，和

ii）分子中含有一个并且只能是一个酚式羟基（最好是烷基酚）或含有一个并且只有一个硫氢基的化合物，

以这样的方式反应亦即组分（i）和（ii）按 2：1 到 10：1，最好是 2：4 到 4：1，特别好的是以 2：1 的比例反应而获得反应产物。在 DE-OS3，518，770 和 DE-OS3，518，732 中公开了这种类型的化合物。

伯胺和/或仲胺能用作组分（B)。

用作组分（B）的胺最好应是水溶性的。举出能够使用的胺的例子如下：单或二烷基胺，比如甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、二甲胺、二乙胺、二丙胺、甲基丁基胺等，链烷醇胺，如甲基乙醇胺、二乙醇胺等，以及二烷基氨基烷基胺，比如二甲氨基乙胺，二乙氨基丙胺、二甲氨基丙胺等。在大多数

情况下使用低分子的胺，但是用高分子的一元胺或低分子和高分子的胺的混合物也是可允许的。

含有伯和仲氨基的多胺能以其酮亚胺的形式与环氧化物基反应，酮亚胺由多胺按已知的方法制备。

伯、仲、叔胺的盐类也能被用作组分（B）。用于中和胺的合适的酸包括硼酸或具有比硼酸更大的离解常数的其它酸，最好是离解常数大约比 1×10^{-5} 更大的有机酸。择优的酸是乳酸。其它酸的例子是甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、盐酸、磷酸、硫酸和碳酸。胺酸盐的胺部分最好是叔胺，例如二甲基乙醇胺、三乙胺、三甲胺、三异丙胺等。

含有氨基甲酸乙酯基的加合物被用作组分（C），该加合物通过（C1）、（C2）和（C3）相互反应是能够获得的。

（C1）数均分子量为 400-5000、最好是 600-2000 的聚醚多元醇或聚酯多元醇，或这样的聚醚多元醇和/或聚酯多元醇的混合物，

（C2）聚异氰酸酯或聚异氰酸酯类的混合物，

（C3）分子中至少含有一个对异氰酸酯基是活性的氢原子和至少含有一个酮亚胺基的化合物或这样的化合物的混合物。

为了制备组分（C），组分（C1）、（C2）和（C3）能以本体或在对异氰酸酯基是惰性的溶剂或溶剂混合物中相互反应，如果需要，在升温下，最好是在 40-100℃的温度下进行反应。通过添加象二月桂酸二丁基锡这样的催化剂能促进该反应的进行。

组分（C1）、（C2）和（C3）按每当量异氰酸酯基 0.75-1.5，最好是 0.9-1.1、特别好的是 1.0 当量的对异氰酸酯基反应的氢原子这样的相对比例彼此进行反应。如果聚醚二醇或聚酯二醇用作组分（C1）而二异氰酸酯用作组分（C2），那么，最好是几摩尔组分（C1）、（n+1）摩尔组分（C2）和 2 摩尔组分（C3）相互反应。

用聚醚二醇或聚酯二醇或聚醚二醇和/或聚酯二醇的混合物作组分（C1），而二异氰酸酯或二异氰酸酯的混合物作组分（C2）是优先选用的。含有官能团数量较多的聚醚多元醇和/或聚酯多元醇和/或聚异氰酸酯也能使用。但是，在这样的情况下必须小心，例如用单官能团反应物的混合物，以免反应混合物的凝胶化。

组分（C1）、（C2）和（C3）的反应顺序有几种可能性：例如，由组分（C1）和（C2）在第一步制备有末端异氰酸酯基的预聚物，然后上述预聚物的异氰酸酯在第二步与组分（C3）反应。然而，开始导入组分（C1）和（C3），再慢慢加入组分（C2）也是允许的。第三种形式包括在第一步由组分（C2）和（C3）制备含有异氰酸酯基的前体，然后前体在第二步与组分（C1）反应。

组分（D）能够经水解通过组分（C）中的至少一个酮亚胺基转化成伯氨基而获得。这个反应通过将水加到由（C1）、（C2）和（C3）获得的反应产物中方便地进行。

数均分子量 400-5000，最好是 600-2000 的聚醚多元醇或聚酯多元醇或这样的聚醚多元醇和/或聚酯多元醇的混合物用作组分（C1）。优选的是数均分子量 400-5000，最好是 600-2000 的聚醚二醇或聚酯二醇或这样的聚醚二醇和/或聚酯二醇的混合物用作组分（C1）。数均分子量 400-5000，最好是 600-2000 的聚醚二醇用作组分（C1）是特别好的。

举出通式 H-[-O(CHR)n-)m-OH 的脂肪族聚醚二醇作为合适的聚醚多元醇的例子。R 是氢或较低级烷基，n=2-6，最好是 n=3-4;m=2-100,最好是 m=5-50。象聚氧化乙烯、聚氧化丙烯、聚氧化丁烯这样的直链或支链的聚醚多元醇和/或由氧化乙烯与氧化丙烯共聚获得的聚醚多元醇能被用作组分（C1）。特别好的是数均分子 600-2000 的聚氧化丙烯和氧化乙烯和氧化丙烯的共聚物用作组分（C1）。

当然，不同的聚醚多元醇的混合物也能用作组分（C1）。

聚酯多元醇，特别是数均分子量 400-5000，最好是 600-2000 的聚酯二醇也能用作组分（A）。

聚酯二醇由有机二羧酸或其酸酐与有机二醇酯化制备或由羟基羧酸或内酯衍生而得。有较高化合价的多元醇或多元羧酸在某种情况下用来制备支链的聚酯多元醇。二羧酸和二元醇可以是直链的或支链的脂族、脂环族或芳族二羧酸或二元醇。

用于制备聚酯的二元醇包括，例如象亚乙基二醇、亚丙基二醇、亚丁基二醇、1，4-丁二醇、1，6-己二醇、新戊二醇这样的亚烃基二醇和象二羟甲基环己烷这样的其它的二元醇。

聚酯的酸组分主要包括分子中有 2-30，最好是 4-18 个碳原子的低分子二羧酸或其酸酐。合适的酸是，如邻苯二甲酸、间苯二甲酸对苯二甲酸、四氢化邻苯二甲酸、环己烷二羧酸、丁二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、马来酸、富马酸、戊二酸、六氯庚烷二羧酸、四氯邻苯二甲酸和/或二聚脂肪酸。在酸酐存在的情况下，它们的酐也能够代替这些酸使用。在聚酯多元酸的生成中，少量的 3 或 3 个以上羧基的羧酸，比如偏苯三酸酐或马来酸酐与不饱和脂肪酸加合物也能出现。

根据本发明，由内酯与二醇反应得到的聚酯二醇也被使用。他们以存在末端羧基和重复出现通式 CO-（CHR）n-CH_2-O 的聚酯链段为特征。在该通式中，n 最好是 4-6，取代基 R 是氢或烷基，环烷基或烷氧基。取代基所含的碳原子不能多于 12。举例如下：聚羟基己酸，聚羟基丁酸、聚羟基癸酸和聚羟基硬脂酸。为了制备聚酯二醇，最好是用未被取代的 ε-己内酰胺，其中 n 是 4，所有的取代基 R 是氢。与内酯的反应是由象乙二醇，1，3-丙二醇、1，4-丁二醇和二羟甲基环己烷这样的低分子多元醇开始的。然而，其它的反应组分，如乙二胺、烷基二链烷醇胺或脲也能与己内酰胺反应。

每个分子中至少含有 2 个异氰酸酯基的脂族，脂环族和/或芳族聚异氰酸酯可用作组分（C2）。二异氰酸酯最好用作组分（C2）。合适的芳族二异氰酸酯是亚苯基二异氰酸酯、亚甲基基二异氰酸酯、亚二甲苯基二异氰酸酯、亚联苯基异氰酸酯、亚萘基二异氰酸酯和二苯甲烷二异氰酸酯。

由于脂（环）族二异氰酸酯的良好的抗紫外光性能，它们能生产淡黄色的产品。脂（环）族二异氰酸酯的例子是异佛尔酮二异氰酸酯、亚环戊基二异氰酸酯和芳族二异氰酸酯的氢化产物，例如亚环己基二异氰酸酯、甲基亚环己基二异氰酸酯以及二环己基甲烷二异氰酸酯。脂族二异氰酸酯是通式为 OCN-(CR_2)rNCO 的化合物，其中 r 是 2-20 的整数、特别是 6-8，R 可以是相同或不同的，R 代表氢或有 1-8 个最好是 1-2 个碳原子的低级烷基。这些化合物的例子是 1，3-亚丙基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯，1，5-亚戊基二异氰酸酯，1，6-亚己基二异氰酸酯，1，2-亚丙基二异氰酸酯，乙基亚乙基二异氰酸酯，二甲基亚乙基二异氰酸酯、甲基-1，3-亚丙基二异氰酸、三甲基己烷二异氰酸酯。异佛尔酮二异氰酸酯和二环己基甲烷二异氰酸酯是特别好的二异氰酸酯。

当然，不同的二异氰酸酯的混合物也能被使用。

在分子中含有对异氰酸酯基反应的氢原子和至少有一个酮亚胺基的化合物可用作组分（C3）。这些化合物可用众所周知的方法，通过含有对异氰酸酯基反应的氢原子和分子中至少有一个伯胺基的化合物与酮类反应而获得。可以列举出的含有对异氰酸酯是反应的氢原子和在分子中至少有一个伯氨基的化合物的例子是在分子中含有仲氨基和至少一个伯氨基的化合物（比如象 N-甲基亚乙基二胺这样的 N-烷基亚烷基二胺）和通式为 $H_2N-CR_1R_2-R_3-O(CHR_4-CHR_5-O)n-H$ 的化合物。在该式中，R_1 和 R_2 代表氢、烷基或 $-CH_2OH$ 基，R_3 代表直链或支链的亚烷基、特别是有 1-3 个碳原子的亚烷基；R_4 和 R_5 代表氢或有 1-4 个碳原子的烷基，而 n＝0-5。具体例子列举如下：乙醇胺，丙醇胺，丁醇胺，2-氨基-2-甲基-丙-1-醇（$H_2N-C(CH_3)_2-CH_2OH$),2-氨基-2-乙基-丙-1 醇和乙氧基化的和/或丙氧基化的乙醇胺、或丙醇胺，例如 2，2′-氨基乙氧基乙醇（$H_2N-CH_2CH_2-O-CH_2-CH_2-OH$)和二乙二醇单（3-氨基丙基）醚 ($H_2N-(CH_2)_3-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OH$)。氨基苯酚也能用。然而这些很少被推荐。

在分子中含有对异氰酸酯基反应的氢原子和至少一个伯胺基的化合物的伯氨基按通常众所周知的方法用酮转化成酮亚胺基（参看例 DE-OS3，519，953)。所用的酮可以是，如丙酮、甲基乙基酮、二乙基酮、甲基丙基酮、甲基异丙基酮、甲基正丁基酮、甲基异丁基酮、乙基异丙基酮、环己酮、环戊酮和苯乙酮。特别好的酮是丙酮、甲基乙基酮和甲基异丁基酮。

根据本发明的阳离子、氨改性的环氧树脂或是通过其它物质用作交联树脂，或是作自交联树脂。自交联树脂是能够获得的，例如通过与每个分子中平均含有一个游离的异氰酸酯基的部分封端的聚异氰酸酯反应而获得。根据本发明的阳离子、氨改性的环氧树脂被优先用作以别的物质交联的树脂。

根据本发明的阳离子、氨改性的环氧树脂的含

水分散体能够用众所周知的方法进一步加工成电浸镀组合物。为了这一目的，将其至少同一种交联剂、颜料、填充剂和其它众所周知的添加剂，如消泡剂、辅助溶剂、抗氧剂、表面活性剂、助流剂等混合。

合适的交联剂的例子是酚醛塑料，多官能结构的曼尼期碱、蜜胺树脂、苯并胍胺树脂和封端的聚异氰酸酯。最好是用封端的聚异氰酸酯作交联剂。

所用的封端的聚异氰酸酯可以是任何聚异氰酸酯，在这种聚异氰酸酯中，异氰酸酯基已同化合物进行了反应，因此生成的封端聚异氰酸酯在室温下耐羟基和氨基，但在升高温度时，能够反应，通常是在约 90℃到约 300℃的温度范围之内。适于作交联剂的任何有机聚异氰酸酯可被用来制备封端的聚异氰酸酯，最好是用含有约 3 至 36，尤其是 8 至 15 个碳原子的异氰酸酯。合适的二异氰酸酯的例子是六亚甲基二异氰酸酯，2，4-甲代亚苯基二异氰酸酯，2，6-甲代亚苯基二异氰酸酯，4，4′和 2，4′-二苯甲烷二异氰酸酯和 4，4′与 2，4′二苯甲烷二异氰酸酯的混合物及 1-异氰酸甲基-5-异氰酸酯-1，3，3-三甲基环己烷。有较高数目异氰酸酯官能团的聚异氰酸酯也可使用。这类化合物的例子是三聚的六亚甲基二异氰酸酯和三聚的异佛尔酮二异氰酸酯。此外，聚异氰酸酯的混合物也可使用。就本发明而论，适于作交联剂的有机聚异氰酸酯还可以是预聚物。这类预聚物是从例如多元醇、包括聚醚 -多元醇或聚酯-多元醇得到的任何合适的脂族、脂环族或芳族的烷基单醇都可用于聚异氰酸酯的封端。这类化合物的例子是脂族醇、如甲醇、乙醇、氯乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇、3，3，5-三甲基己醇、癸醇和月桂醇，脂环族醇如环戊醇和环己醇，芳族醇如苯甲醇和甲基苯甲醇。

其它合适的封端剂是羟胺，如乙醇胺、肟类如甲基、乙基酮肟、丙酮肟和环己酮肟或胺类如二丁基胺与二异丙基胺。所述的聚异氰酸酯和封端剂按适当的比例也能用来制备上述的部分封端的聚异氰酸酯。交联剂通常按阳离子、胺改性环氧树脂重量约 5-60%，最好是 20-40%被使用。

颜料最好是以颜料浆的形式加到阳离子、胺改性环氧树脂的含水分改体中。

颜料浆的制备是按众所周知的方法，在此不进

行更详细的叙述（参看 D.H.派克（parkor），表面涂饰技术原理 Interscience Publishors,New York(1965);R.L.耶茨（Yates），电涂 Robert Draper Ltd,Teddington / England(1966);H.F.佩恩（Payne），有机涂料工艺学，卷 2,Wiloy and Sons,New York(1961))。

一般地，颜料浆可含有任何适于电浸镀组合物的颜料。只有二氧化钛是通用的或主要的白颜料。然而其它的白颜料或增量剂如氧化锑、氧化锌、碱式碳酸铅、碱式硫酸铅、碳酸钡、瓷土、碳酸钙、硅酸铝、二氧化硅、碳酸镁和硅酸镁也能使用。能使用的彩色颜料是，例如镉黄、镉红、碳黑、酞青蓝、铬黄、甲苯胺红和水合（原文如此）的氧化铁红。

除颜料以外，颜料浆还可含有增塑剂、填充剂、润湿剂等等。

按照本发明使用的电浸镀组合物的固体（原文如此）按重量计最好是 7 至 35 份，特别好的是 12 至 25 份，电浸镀组合物的 pH 值在 4 至 8 之间，最好是 5 至 7.5 之间。

使电浸镀组合物与导电的阳极接触和与连接作为阴极的导电基片接触，当阳极和阴极通电时，在阴极板上沉积上牢固粘附的涂层膜。

外加电压能在非常宽的范围内变化，例如在 2 至 1000 伏之间，然而，典型的电压在 50 至 500 伏之间。通常电流强度大约处在 10 至 100 安培/米^{3}之间，在沉积过程中，电流强度往往会减小。

沉积之后，清洗被涂上的物体并为烘烤作好准备。

沉积的涂膜通常在 130-200℃的温度下烘 10 至 60 分钟，最好是在 150-180℃下烘 15 至 30 分钟。

按照本发明的方法能用来涂覆任何导电基片，而特别适于涂覆如钢、铝、铜等金属。

该含水的涂料组合物还可以喷涂、刷涂、刮浆等，既可用于导电基片，又可用于非导电基片。

在下列实施例中更详细地阐述本发明。除非另有明确说明，所有份数和百分数都按重量计。

I.含有氨基甲酸乙酯基的加合物 C 的制备

1.含有酮亚胺的前体 C3-1

1100 克 2，2′-氨基乙氧基乙醇（$H_2N-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OH$)和 1886 克

甲基，异丁基酮先被加到装有搅拌器惰性气体进口、水分离器和回流冷凝器的合适的反应器中，用氮气保护在搅拌下慢慢地加热，在109℃开始出现明显的蒸馏液流，在这种情况下，最先冷凝的水被分离出来。在反应的过程中，用3小时以上的时间将温度逐步升到142℃，维持这个温度直到反应停止并蒸馏出水189克。然后将该混合物冷却到40℃并在氮气保护下放料。

该冷溶液的胺当量是265。

2.含有酮亚胺的产物前体C3-2

将836克乙醇胺（$H_2N-CH_2-CH_2-OH$)和2210克甲基·异丁基酮按I·1所述的方法反应，直到蒸馏出150克水，该溶液的胺当量为199.5。

3.含有氨基甲酸乙酯基团的加合物C-1

将1154.3克平均分子量为900的聚丙二醇（Lubrimet P 900,BASF公司）同208.3克甲基·异丁基乙二醇一起加到装有分水器和回流冷凝器，搅拌器和惰性气体进口的反应器中，该混合液开始升温到68℃以去除微量水并在低真空下回流30分钟。然后，将0.9克二丁基锡二月桂酸酯加到混合液中并将720.0克Desmodur W[1]（拜耳公司）逐滴加入混合液，滴加速度应能维持温度在68至60℃之间，将该混合液保持在这个温度范围直到反应溶液达到异氰酸酯的当量为670（相对于固体组分)。然后，将713.3克C3-1在冷却下用10分钟以上的时间加入。同时混合液在60℃下搅拌直到用红外光谱测不出异氰酸酯基，将该混合液冷却并用120克丁基乙二酯和80克甲基·异丁基酮稀释。该溶液理论固含量为80%，而固态树脂的碱含量为0.9毫克当量／克。60%溶液的粘度（用Solvonon PM稀释（BASF公司）并用维板粘度计测量）是5.1dpas1)Desmodur W是二环己基甲烷二异氰酸酯

4.含氨基甲酸乙酯基的加合物C-2

将1403克聚醚二醇PluriolPE3100(1)按与上述相似的方法溶解在230克甲基异丁基酮中，溶液经共沸蒸馏脱水再与668克Desmodur W(2)（异氰酸酯当量131，拜尔公司）反应直至获得当量为852的异氰酸酯（相对于固体组分)。该混合物再与633克前体C3-1反应直至不再检测到（红外光谱）异氰酸酯基为止。该混合物用128克丁基乙二醇和104克甲基·异丁基酮稀释。该溶液

的理论固含量为80%，固态树脂的碱含量为0.82毫克当量／克，粘度为7.2d pas(用Solvcnon PM稀释成60%，锥板粘度计)。

1）BASF公司：平均分子量约为1100、以氧化乙烯与氧化丙烯为基础的聚醚二醇。

2）Desmodur W是二环己基甲烷二异氰酸酯。

5.含氨基甲酸乙酯基的加合物C-3

用1061克聚羟基己酸内酯二醇Capa 200(羟基数198，Interox公司)

210克甲基·异丁基酮

0.9克二丁基锡二月桂酸酯

831克异佛尔酮二异氢酸酯（NCO当量为111)

按I.3所述的方法制备前体。NCO当量为510（相对于90%的固形物）的前体同709克含酮亚胺的前体C3-2进一步反应直至得到异氰酸酯的含量为0，用189克甲基·异丁基酮稀释后，溶液的理论固含量为80%，而固态树脂的碱含量为1.30毫克当量／克，浓度为60%的样品的粘度是4，2dpas（用Solvenon PM）稀释，用锥板粘度计测量）

1)Solvenonp M是丙二醇的单醚。

Ⅱ胺改性环氧树脂的制备

1.树脂Ⅰ.

将1.359克以双酚A为基础，EEW*为490的环氧树脂和81克二甲苯先加到合适的反应器中并在氮气保护下加热到108℃一熔化成透明液就加入182克十二烷基苯酚而混合物在真空下通过共沸回流在30分钟内用分水器消除微量水。然后加入2.3克N，N-二甲基苄胺并将混合物加热到130℃，保持该反应混合物在这个温度。直至EEW值达到1，110（大约3.5小时)。

*EEW是环氧化物的当量重量，克／当量，除非另有说明，下文提出的溶液的EEW与其中所含的固体组分有关。

立刻将139克丁基乙二醇、102克二乙醇胺和141克二甲苯加到上述反应混合物中并在添加过程中将该混合物冷却到90℃，1小时以后再加入894克含有氨基甲酸乙酯基的加合物C-1、139克Dowanol PPH[1]（Dow化学公司)，42克冰醋酸和12克水，该混合物在90℃下进一步反应，直到粘

度不再增加（大约 2 小时），然后冷却该混合物并用 108 克异丁醇稀释，该树脂溶液有固形物含量 71.4%（被测量的固形物含量在约 130℃下 1 小时）固态树脂碱含量为 0.71 毫克当量／克。

1）Dowanolp PH 是丙二醇单苯基醚

2.树脂 2

将 1.351 克以双酚 A 为基础的环氧树脂（EEW490，Shell 公司）和 81 克二甲苯类似于上述实施例用氮气保护在搅拌下于 110℃熔化，加入 181 克十二烷基苯酚后，残余的微量水在真空条件下于 111℃被共沸蒸出，然后将该混合物加热到 130℃而在加热期间加入 2.4 克 N，N-二甲基苄胺，该混合物在此温度下保温约 4 小时直到 EEW 上升至 1109，加入 190 克二甲苯和 101 克二乙醇胺，少量放热的混合物同时被冷却至 90℃。二乙醇胺反应 1 小时后，加入 1 085 克含有氨基甲酸乙酯的酮亚胺加合物 C-2 和 12 克去离子水，该混合物再在 90℃下反应 2 小时，冷却至 70℃而不进一步稀释就放料。

该树脂的因含量为 83.1%（在 130℃下 1 小时测定…（原文如此）固态树脂的碱含量为 0.67 毫克当量／克。

3.树脂 3

将 1.107 克以双酚 A 为基础、EEW 为 188 的环氧树脂与 335 克双酚 A、168 克壬基酚和 85 克二甲苯在氮气保护下先加入装有搅拌的反应器并加热到 130℃，然后加入 0.8 克三苯膦，当温度到 152℃，放热反应过后，可使温度降到 130℃并加入 3.2 克 N，N-二甲基苄胺，EEW 一升到 1096 就将反应混合物用 102 克丁基乙二醇和 243 克二甲苯稀释并冷却至 90℃，加入 108 克二乙醇胺，该混合物在 90℃反应 1 小时并加入含有氨基甲酸乙酯的以聚己酸内酯二醇 C-3 为基础的加合物 708 克和水 13 克。该混合物在 80℃下搅拌 2 小时，瞬时冷却后，用 332 克异丁醇稀释，该树脂的因含量为 71.2%（在 130℃下 1 小时测定…（原文如此））固态树脂的碱含量为 0.79 毫克当量／克。

Ⅲ.交联剂的制备

1.交联剂 1

将 1，133 克甲代亚苯基二异氰酸酯（约 80%2，4-和 20%，2，6-同分异构体的混合物）和 356 克甲基·异丁基酮在氮气保护下先加到带有搅拌器、回流冷凝器、内标温度计和惰性气体进口的反应器中，再加入 0.7 克二丁基锡二月桂酸酯并在相同的时间间隔里以少量的形式经 4 小时的时间加入 290 克三羟甲基丙烷。控制冷却使得反应混合物的温度不超过 45℃。加入最后 1 份三羟甲基丙烷 30 分钟后测得 NCO 当量为 217（相对于固体组分）。在进一步冷却下经 1 小时的时间滴入 722 克正丙基乙二醇，一经加完将温度升至 86℃，加热该混合物至 100℃，并使其继续反应 1 小时，在连续的检测中不再测到 NCO 基，立即将该混合物冷却并用 500 克甲基·异丁基酮稀释，这种聚氨基甲酸乙酯交联剂溶液的因含量为 69.8%（在 130℃下 1 小时测定…（原文如此）。

2.交联剂 2

半 1 146 克 NCO 当量为 191（Basonat PLR8638″ BASF 公司）的三聚 1，6-己二异氰酸酯和 339 克甲基·异丁基酮按前例所述的型式用氮气保护在带搅拌的反应器中升温至 50℃，再经 4 小时的时间滴入 774 克二-正丁基胺，加料期间通过冷却保持混合物的温度在 55℃以下。将该交联剂溶液冷却并用 141 克甲基·异丁基酮进一步稀释，其因含量为 69.5%（在 130℃下 1 小时测定…（原文如此）。

3.交联剂 3

根据 1987.11.11 的德国专利申请 P3738218.7（实施例 1））制备的含活性酯基的交联剂

用惰性气体保护在合适的反应器中，将 1035 克壬二酸，在有 57 克二甲苯的情况下于 110℃熔化，然后加 1.3 克 AMC-2（以辛酸铬（Ⅱ）为基础的催化剂 Cordova 化学公司的商品）到该透明溶液中，再将 876 克以双酚 A 为基础的环氧树脂（环氧化物当量 188）在搅拌下经 30 分钟的时间分批加入并反应，缩合形成的水在 140-180℃通过分水路蒸馏出来，反应温度保持在 180℃直至反应混合物的酸值降至 285，然后将该混合物冷却至 115℃，加入 4.0 克上述催化剂并将 1 324 克 2-乙基三基缩水甘油醚经 1.5 小时的时间滴入，在 115℃下继续反应直到酸值小于 1 毫克氢氧化钾／克固体而 EEW 大于 10000。得到透明、略带绿色的树脂溶液，该溶液被瞬时冷却之后不再稀释就放料。该交联剂的因含量为 95.6%（在 130℃1 小

时）而粘度为 2.5dpas（70%在甲基·异丁基酮中）。

Ⅳ.含水粘合剂分散体的制备

该含水粘合剂分散体由下表（表 1）所列举的组合制备，表中列出了重量份，生产过程如下：

将树脂、交联剂和添加剂在室温下混合并加入定量的冰醋酸。然后在搅拌下送进头批水量（H_2OI），再适当地加入催化剂溶液、溶剂和更多的涂料组合物的辅助品并将混合物瞬时混匀，用第二部分水量（H_2OII）以小的批量稀释成最后的固含量。

用连续的真空蒸馏除去易挥发溶剂，通过蒸馏除掉的溶剂用等量的水补充，然后过滤分散体。

表 1 含水粘合剂分散体

（按重量份单位克）

分散体	1	2	3
树脂 1(例Ⅱ1)	911.3	–	–
树脂 2(例Ⅱ2)	–	878.8	–
树脂 3(例Ⅱ3)	–	–	1120–
交联剂 1(例Ⅲ1)	257.6	220.9	–
交联剂 2(例Ⅲ2)	225.4	193.2	–
交联剂 3(例Ⅲ3)	–	–	351.5
Plastilit 3060[1)]	89.6	89.6	–
Anti-foam[2)]	2.2	2.2	2.2
Lead octoate[3)]	–	–	22.4
异丁醇	–	150.–	–
冰醋酸	5.7	17.8	26.–
H_2OI	756.–	839.7	717.9
H_2OII	11539	1760.–	1260.–

1）聚丙二醇化合物，BASF 公司

2）SurfYnol(Air Products 公司）的 50%溶液，在丁基乙二醇中

3）商品溶液（24%铅）

Ⅴ灰色颜料浆的制备

将 27.81 份双酚 A 二环氧甘油醚、1.44 份二甲苯和 5.81 份双酚 A 在 0.002 份三苯膦存在下，在 150–160℃下反应，直至达到 EEW 值为 345，这批料用 21.61 份丁基乙二醇稀释并冷却至 49℃，然后经 6 分钟的时间加入 7.77 份 9-氨基-3，6-二噁烷-1-醇和 4.07 份 N，N-二甲氨基丙胺的混合物。随后温度升至 110℃，该混合物在

110–115℃保温 1 小时，在加入 6.45 份丁基乙二醇之前将这批料冷却至 77℃，再加入 14.9 份壬基酚缩水甘油醚，随后升温至 90℃并在此温度下维持 1 小时，这批料用 10.03 份丁基乙二醇稀释并冷却，具有低粘度的树脂溶液的固含量是 60%。

为了制备颜料浆，将 29.33 份的水，1.59 份的冰乙酸（90%）和 21.60 份的上述树脂溶液预先混合，再加入 0.7 份 anti-foam[(1)]、0.5 份碳黑、4.8 份碱性铅颜料、6.75 份增量剂 HEWP[(1)]32.48 份二氧化钛（R900）和 2.25 份二丁基锡的氧化物，该混合物用高速溶解搅拌器预分散 30 分钟，再在小型实验磨机中磨 1 至 1.5 小时（Motor mini mill,Eiger Engineering Ltd Great Britain）至 Hegmann 细度小于／等于 12，同时再加水精细地调整到要求的加工粘度。

生成强力抗分层的颜料浆。

（1）Tristar Antifoam"Tristar 化学公司，美国达拉斯

（2）英中白土跨国公司英国

Ⅵ.电浸镀浴和沉积涂层膜的制备

为了试验作为阴极沉降电浸镀组合物，表 1 的含水粘合剂分散体按下述各种情况给出的重量份用去离子水和 10%的乙酸稀释。各种颜料浆在搅拌下送入照这样稀释的粘合剂分散体。

使电浸镀浴可以在室温搅拌下熟化 5 天。在连接作阴极的磷酸盐化了的锌钢试验板上和连接作阴极的未预处理钢板上，在指出的电压下沉积涂膜 2 分钟。在沉积期间，浴温保持在 27℃，沉积的湿膜用去离子水清洗并在 165℃下烘烤 20 分钟。

电浸镀浴 1

2 325 份去离子水

3 份乙酸（10%）

将 2 100 份分散体 1（例Ⅳ，表 1）

57.2 份颜料浆（例Ⅴ）按上述方法转化成电浸镀组分，浴的固含量为 20%

膜的沉积和试验

层厚度：35 微米

电压：270 伏

流动性*)1

埃里克森压痕试验 7

画交叉阴影线*) 0

按美国材料试验协会标准 B117，进行盐雾试

验的暴露的未预处理的钢板，在 360 小时之后产生膜下蠕变 0.1 毫米（从剖面测量）。

*）额定值：最佳值 0，最差值 5。

电浸镀浴 2

2500 份去离子水

3 份乙酸（10%）

1925 份分散体 2（例Ⅳ，表 1）

572 份颜料浆（例Ⅴ）

按已经叙述的方法，用上表所列举的组份制备电浸镀组合物浴液。其固含量为 20%，按本发明含有少量有机溶剂的这种浴液是涂料组合物的实例。

熟化 5 天之后取出的涂料组合物试样含底溶剂（按重量计）丁基乙二醇 0.5%（用气相层析检测）。

膜的沉积与试验：

层厚度 25 微米

电压 320 伏

流动性 1-2

埃里克森压痕试验 7.5

反冲击强度（Nm）4.52

锥体主轴上的弯曲度 1

按国际标准化组织规定的标准（厘米）

画交叉阴影线 0

电浸镀浴 3

2，400 份去离子水

3 份乙酸（10%）

2，025 份分散体 3（例Ⅳ，表 1）

572 份颜料浆（例Ⅴ）

用上面列举的组合制备电浸镀组合物浴液。

膜的沉积和试验：

层厚度 24 微米

电压 300 伏

流动性 2

埃里克森压痕试验 8

反冲击强度（Nm）9.04

画交叉阴影线 0

按美国材料试验协会标准，对暴露的未预处理的钢板作盐雾试验，36 小时以后，测得膜下蠕变小于 1 毫米（从剖面测量）。